

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11) Publication number: **06184473 A**

(43) Date of publication of application: **05.07.1994**

(51) Int. Cl. **C09D 5/44**  
**H05K 3/06, H05K 3/18**

(21) Application number: **04337123**  
(22) Date of filing: **17.12.1992**

(71) Applicant: **DAINIPPON TORYO CO LTD**  
**HITACHI CHEM CO LTD**  
(72) Inventor: **AMANOKURA HITOSHI**  
**UEHARA HIDEAKI**  
**TACHIHI SHIGEO**  
**KATO TAKURO**  
**TSUKADA KATSUSHIGE**  
**YAMAZAKI YUJI**  
**TAKAHASHI TOSHIYA**  
**SHIOTANI TOSHIHIKO**  
**NAGASHIMA YOSHIHISA**

**(54) NEGATIVE TYPE PHOTOSENSITIVE  
ELECTRODEPOSITION COATING RESIN  
COMPOSITION, ELECTRODEPOSITION  
COATING BATH AND PRODUCTION OF  
RESIST PATTERN USING THE SAME**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a negative type photosensitive electrodeposition coating resin composition, good in electrodeposition properties, remarkably reduced in residual development and having a high resolution.

**CONSTITUTION:** This negative type photosensitive

electrodeposition coating resin composition comprises (a) a resin prepared by neutralizing a resin having carboxyl group and 20-300 acid value with a basic compound, (b) a water-insoluble monomer, having two or more photopolymerizable unsaturated bonds and obtained by introducing a compound, having an aromatic ring or a heterocyclic ring and carboxyl or sulfonic acid group and capable of chelating with copper and/or a salt formed from the compound and a basic compound thereinto and (c) a water-insoluble photopolymerization initiator.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184473

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	PRS	7211-4J		
H 0 5 K 3/06	H	6921-4E		
3/18	D	7511-4E		

審査請求 未請求 請求項の数5(全15頁)

(21)出願番号	特願平4-337123	(71)出願人	000003322 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号
(22)出願日	平成4年(1992)12月17日	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
		(72)発明者	天野倉 仁 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法

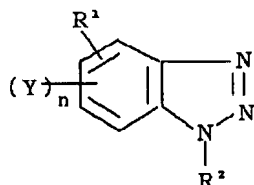
(57)【要約】

【目的】 電着性が良好で、現像残りが大幅に低減された、高解像度のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を提供する。

【構成】 (a) カルボキシル基を有する酸価20～300の樹脂を塩基性化合物で中和した樹脂、(b) 芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマー及び(c) 非水溶性光開始剤を含有してなるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) カルボキシル基を有する酸価20～300の樹脂を塩基性化合物で中和した樹脂、(b) 芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマー及び(c) 非水溶性光開始剤を



(式中、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基又は $-X-R^3$  (ただし、 $X$ はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 $R^3$ は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である)を示し、 $R^2$ は水素原子、水酸基、アルキル基、フェニル基又は $-Z-R^4$  (ただし、 $Z$ はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 $R^4$ は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である)を示し、 $Y$ はカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を示し、 $n$ は1～3の整数 (ただし、 $R^1$ 又は $R^2$ 中にカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を有する場合には0でもよい)を示す)

【請求項3】 (a) カルボキシル基を有する酸価20～300の樹脂が(i) アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した樹脂、(ii) エポキシ樹脂を不飽和カルボン酸とを付加反応させて得られた不飽和化合物に、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂、(iii) 共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体から誘導される不飽和ジカルボン酸無水物付加物に、アルコール性水酸基を有する重合性モノマーを反応させることにより得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂並びに(iv) カルボキシル基を有するアクリル樹脂にグリシジル基を有する重合性モノマーを付加させて得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂からなる群より選ばれた少なくとも一種の樹脂である請求項1又は2記載のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴。

【請求項5】 請求項4記載の電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗装膜を形成し、その後、活性光線を前記電着塗装膜に画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露

含有してなるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【請求項2】 芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は当該化合物と塩基性化合物とで形成される塩が下記一般式(I)で表わされる化合物である請求項1記載のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物。

【化1】

(I)

光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ネガ型感光性電着塗料用樹脂組成物、これを用いた電着塗装浴及びレジストパターンの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板を製造するに際しては、まず基板上に光硬化性樹脂組成物の層を形成し、ついで活性光線を画像状に照射し、未露光部を現像除去し、レジストパターンを形成している。この工程において、光硬化性樹脂組成物の層の形成には、種々の方法が採用されている。例えば、光硬化性樹脂組成物溶液(塗液)をディップコート、ロールコート、カーテンコート等の塗装方法により塗装する方法、あるいは光硬化性樹脂組成物のフィルム(感光性フィルム)を積層する方法が知られている。これらの方法のうち、感光性フィルムを積層する方法は、簡便に均一な厚みの光硬化性樹脂組成物の層が形成できることから、現在主流の方法として採用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】最近、プリント配線板の高密度、高精度化が進むに従って、レジストパターンはより高品質なものが必要となってきた。すなわち、ピンホールがなく、下地の基板表面によく密着したレジストパターンであることが望まれている。かかる要求に対して、現在主流となっている感光性フィルムを積層する方法では限界のあることが知られている。この方法では、基板製造時の打痕、研磨の不均一性、基板内層のガラス布の網目、表面への銅めっきのビット等の不均一等によって生起する基板表面の凹凸への追従性が乏しく、十分な密着性を得ることが困難である。この困難はフィルムの積層を減圧下で行うこと(特公昭59-3740号公報参照)によって回避できるが、これには特殊で高価な装置が必要となる。

【0004】このようなことが理由となつて、近年再びディップコート、ロールコート、カーテンコート等の溶液塗装方法が見直されるようになってきた。しかしこれらの塗装方法では膜厚の制御が困難、膜厚の均一性が不十分、ピンホールの発生等の問題がある。

【0005】そこで最近新たな方法として電着塗装により感光膜を形成する方法が提案されている（特開昭62-235496号公報参照）。この方法によると（1）レジストの密着性が向上する、（2）基板表面の凹凸への追従性が良好である、（3）短時間で膜厚の均一な感光膜を形成できる、（4）塗液が水溶液のため、作業環境の汚染が防止でき、防災上にも問題がない等の利点がある。そのため最近これに適する電着浴の組成に関していくつかの提案がなされている。

【0006】一方、電着塗装方式にはアニオン系とカチオン系の2種があるが、プリント配線板を製造する場合の後工程の容易さから一般にはアニオン系が用いられる。しかし、アニオン系の場合には電着塗装時に銅張積層板から溶出した銅イオンがレジスト材料のカルボキシル基とキレート形成し、疑似的な架橋をするため、露光後の工程で未露光部をアルカリで現像する際に現像できない（以下、現像残りと呼ぶ）という問題が生じていた。

【0007】そこでその解決のために銅とキレートを形成する化合物、例えば、 $\beta$ -ジケトン類やアセト酢酸エステル類（特開昭62-262856号公報）、またエチレンジアミンテトラ酢酸もしくはその塩を代表とするアミポリカルボン酸（特開昭61-247090号公報参照）等のキレート剤を添加するという提案がなされていた。

【0008】しかし、本発明者らが検討したところ、これらの化合物の添加によりむしろ現像残りの程度が悪化する場合もでてくるなど十分な解決策にはなっていない。

【0009】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らが鋭意検討した結果、芳香族環もしくは複素環を有し（片方でも両方でもよい）、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基（片方でも両方でもよい）を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩（以下、キレート形成化合物と呼ぶことがある）を導入した2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマーを電着浴成分として用いることにより現像残りに対して著しい効果を示すことを見出した。

【0010】本発明における非水溶性モノマーを用いることによるもう一つの大きな効果として電着性の向上があげられる。すなわち、そのような非水溶性モノマーを用いない場合に比べ、低電圧、もしくは低電流、短時間で所定膜厚の電着膜（感光性膜）が得られる。これは生

産性の向上、省エネルギー及び作業安定の向上にとって好都合である。また、本発明における非水溶性モノマーを用いることによって、従来のキレート剤を加える手法と比べてキレート形成化合物を導入した2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマー（（b）成分）と他の成分（主に（a）成分）との共進性に優れるため、電着液の管理が容易となる。

【0011】このように本発明になるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を用いることにより電着性が良好で管理のしやすい電着塗装浴を得ることができ、かつそれを用いたレジストパターン形成においては、現像残りのない高解像度のレジストパターンを得ることができるものである。

【0012】すなわち、本発明は（a）カルボキシル基を有する酸価20～300の樹脂を塩基性化合物で中和した樹脂、（b）芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマー及び（c）非水溶性光開始剤を含有してなるネガ型感光性電着塗料組成物、これを用いた電着塗装浴並びに前記電着塗装浴に導電性基体を陽極として浸漬し、通電により電着塗装して導電性基体上に電着塗装膜を形成し、その後、活性光線を前記電着塗装膜に画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法に関する。

【0013】以下、本発明について詳述する。本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物は、カルボキシル基を有する酸価20～300の樹脂を塩基性化合物で中和した樹脂（（a）成分）を必須成分として含有する。

（a）成分におけるカルボキシル基を有する酸価20～300の樹脂（（a）成分の前駆体であつて中和前の樹脂）としては、下記の（i）～（iv）の樹脂が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

（i）アクリル酸及び／又はメタクリル酸を共重合した樹脂

アクリル酸及び／又はメタクリル酸を必須成分として共重合した酸価20～300の樹脂を塩基性化合物で中和した樹脂である。アクリル酸及びメタクリル酸はそれらの単独で又は両者を組み合わせて用いることができ、その使用量は、樹脂の酸価が20～300の範囲となるよう適宜使用される。樹脂の酸価が20未満では感光性電着塗料樹脂組成物に塩基性化合物を加えた後、水を加えて水分散させる際の水分散安定性が悪く、組成物が沈降しやすい。また、樹脂の酸価が300を越えると電着膜の外観が劣る。

【0014】この樹脂は、アクリル酸及び／又はメタクリル酸以外に、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリ

レート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、*n*-デシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アクリロニトリル、スチレン、塩化ビニル等の重合性モノマーを一種以上共重合することにより得られる。

【0015】この中で、メチルメタクリレートは好適で、特に樹脂を構成する共重合モノマーの総量100重量部に対して60～85重量部用いると、レジスト膜の粘着性がなくなり、傷がつきにくく、また、レジスト膜同士を重ねても粘着しないので、レジスト膜を形成した基板を積み重ねることが可能となり好ましい。

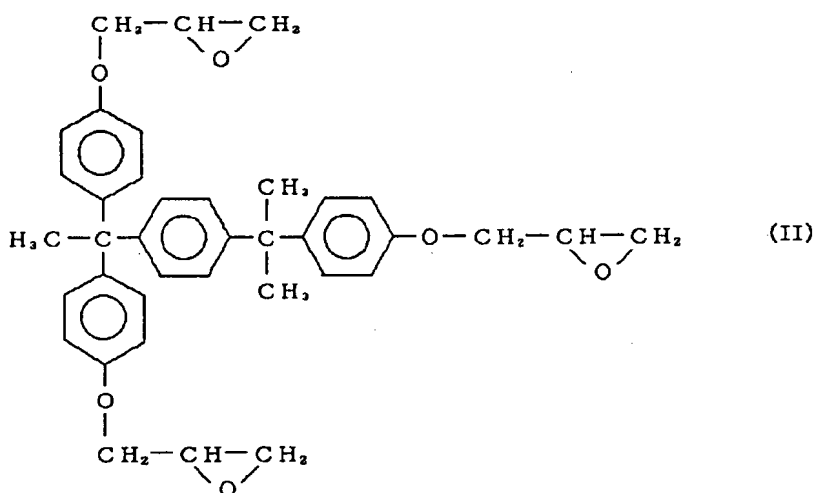
【0016】この樹脂の合成は前記のモノマーを有機溶媒中でアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤を用いて一般的な溶液重合により得ることができる。この場合、用いる有機溶媒は電着塗料に供することを考えてジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリ

コールモノアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の親水性有機溶媒を主に用いることが好ましい。もしトルエン、キシレン、ベンゼン等の疎水性有機溶媒を主に用いた場合には、樹脂合成後、溶媒を留去して前記の親水性溶媒に置き換える必要がある。中和前の樹脂の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）は5000～150000が好ましい。5000未満ではレジストの機械的強度が弱く、150000を越えると電着塗装性が劣り、塗膜の外観が劣る傾向がある。

【0017】(ii) エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを付加反応させて得られた不飽和化合物に、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂

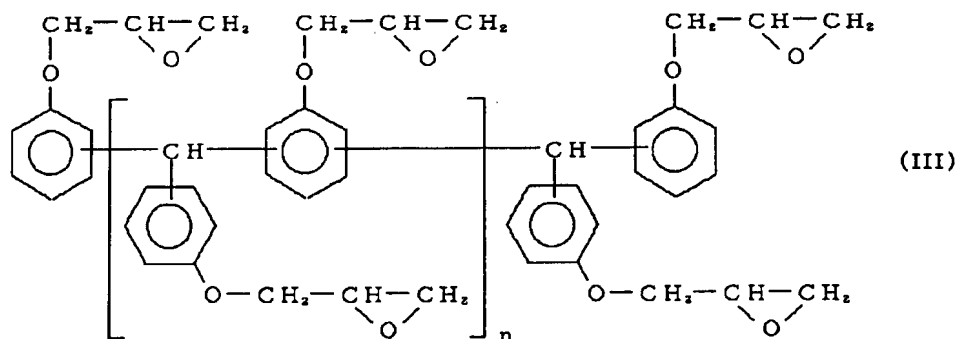
エポキシ樹脂としては、例えば、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、トリソー（ヒドロキシフェニル）メタントリグリシジルエーテル、テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、三井石油化学エポキシ（株）からVG3101の商品名で上市されている式（II）

【化2】



で示されるエポキシ樹脂、一般式（III）で示されるエポキシ樹脂

【化3】



( $n$ は、正の整数を示す)等の少なくとも2個のエポキシ基を有する芳香族系エポキシ樹脂が挙げられる。

【0018】本発明に用いられるノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、オルソクレゾール、フェノール、ハロゲン化フェノール等とアルデヒドを酸触媒の存在下に反応させて得られるノボラック型樹脂のフェノール性水酸基にアルカリの存在下にエピクロヒドリンを反応させて得られるもので、商業的に入手可能である。

【0019】オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、チバ・ガイギー社製、アララダイトECN1299(軟化点99℃、エポキシ当量230)、ECN1280(軟化点80℃、エポキシ当量230)、ECN1273(軟化点73℃、エポキシ当量230)、日本化薬(株)製、EOCN104(軟化点90~100℃、エポキシ当量225~245)、EOCN103(軟化点80~90℃、エポキシ当量215~235)、EOCN102(軟化点70~80℃、エポキシ当量215~235)、EOCN101(軟化点65~69℃、エポキシ当量205~225)などが挙げられる。フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、シェル社製、エピコート152(エポキシ当量175)、エピコート154(エポキシ当量176~181)、ダウケミカル社製のDEN431(エポキシ当量172~179)、DEN438(エポキシ当量175~182)、東都化成(株)製、YDPN-638(エポキシ当量170~190)、YDPN-601(エポキシ当量180~220)、YDPN-602(エポキシ当量180~220)などが挙げられる。ハロゲン化フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、日本化薬(株)製、BREN(エポキシ当量270~300、臭素含有量35~37%、軟化点80~90℃)等の臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。上記一般式(III)で示されるエポキシ樹脂としては、例えば日本化薬(株)製EPN-501H(エポキシ当量164)、EPPN-502H(エポキシ当量168)、EOCN-1020(エポキシ当量199)等が挙げられる。

【0020】また、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\beta$ -フリルアクリル酸、 $\beta$ -スチリルアクリル酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、ケイ皮酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸などが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸を単独でもしくは2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0021】少なくとも2個のエポキシ基を有する芳香族系エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸との付加反応は、常法により行われるが、酸当量/エポキシ当量比を0.5~1.1の範囲とすることが好ましい。酸当量/エポキシ当量比が0.5未満では、露光後の現像処理により光硬化被膜が膨潤し易く、酸当量/エポキシ当量比が1.1を越える場合には、遊離の不飽和カルボン酸量が

多くなるため、皮膚刺激等、安全上好ましくない傾向がある。

【0022】芳香族系エポキシ樹脂と不飽和カルボン酸とを付加反応させて得られる不飽和化合物は、例えば、前記芳香族系エポキシ樹脂をメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノンなどの不活性有機溶剤に溶解し、触媒として例えば、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン等の三級アミン、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化ベンジルトリエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩などを、また重合禁止剤として、例えば、ハイドロキノン、 $p$ -メトキシフェノールなどを用い、70~110℃で前記不飽和カルボン酸と上記の当量比の範囲で攪拌反応させることにより得ることができる。

【0023】次に、上記で得られた不飽和化合物中の水酸基及び残存エポキシ基と反応させる飽和又は不飽和の多塩基酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水メチル2置換ブテニルテトラヒドロフタル酸、無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水アルケニル酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバリル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、無水マレイン酸のリノレイン酸付加物、無水クロレンド酸、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物、無水アルキル化エンドアルキレンテトラヒドロフタル酸等を挙げることができる。

【0024】本発明において、これらの多塩基酸無水物と前記不飽和化合物との反応は、アルカリ水溶液による現像性及び光硬化膜の膨潤性の点から酸当量/水酸基当量比を0.6~2.0の範囲として常法により行うことが好ましい。なお、ここでの酸当量については、例えば、多塩基酸無水物である無水フタル酸は、2価の酸として扱い、1モルが2当量と考える(反応では、無水フタル酸一分子について、一つのカルボキシル基が反応してエステル化し、もう一つのカルボキシル基は反応せず残存した、いわゆるハーフエステルができる)。前記不飽和化合物はエポキシ基を有しているので、多塩基酸無水物の二級水酸基への反応により生成するカルボキシル基とエポキシ基との反応が起こり、得られるオリゴマーのカルボキシル基濃度が低下する。このため、予め、多塩基酸無水物の使用量を、その低下分に見合うだけ多くすることが望ましい。このようにして得られた光重合性樹脂の中では、フェノールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸クレゾールノボラック型エポキシ樹脂/アクリル酸/無水テトラヒドロフタル酸などが好ましい。

【0025】(iii) 共役ジエン重合体又は共役ジエン

共重合体から誘導される不飽和ジカルボン酸無水物付加物に、アルコール性水酸基を有する重合性モノマーを反応させることにより得られる、側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂

共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体とは、ブタジエン及びイソプレン等の炭素数4～5の共役ジオレフィンの低重合体又はこれらの共役ジオレフィンの一種又は二種以上とエチレン性不飽和結合を有するこれらの共役ジオレフィン以外のモノマー、特にイソブチレン、ジイソブチレン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルトルエンのような脂肪族又は芳香族モノマーとの低重合度共重合体である。これらは二種類以上を組み合わせて用いてもよい。上記共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体は、ビニル基含有量が50モル%以上で、数平均分子量が400～5000の範囲が好ましい。ビニル基含有量が50モル%未満では架橋密度が小さく好ましくない。

【0026】次に、これら共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体に付加させる不飽和ジカルボン酸無水物としては、前記したエポキシ基と反応させると同様の不飽和ジカルボン酸無水物、例えば、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、クロル無水マレイン酸などが挙げられる。共役ジエン重合体又は共役ジエン共重合体と不飽和ジカルボン酸無水物との付加反応は、通常、溶媒中で、反応温度100～200℃で行われる。このときの留意点として、溶媒は乾燥を十分にしておくこと、不飽和基の重合反応を防止するために、ハイドロキノン等の重合禁止剤を添加しておくことなどが挙げられる。

【0027】次いで、上記の付加反応で得られた不飽和ジカルボン酸無水物付加物に、反応させるアルコール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

【0028】不飽和ジカルボン酸無水物付加物とアルコール性水酸基を有する重合性モノマーとの反応は、エステル化反応のため比較的容易に起こり、溶媒中で、反応温度120℃以下で行われる。このとき、塩基物質の添加により、反応は促進され、また、上記付加反応で述べた点を留意する必要がある。

【0029】(iv) カルボキシル基を有するアクリル樹脂にグリシジル基を有する重合性モノマーを付加させて得られる側鎖に光反応性不飽和基を有する樹脂  
カルボキシル基を有するアクリル樹脂とは、アクリル酸又はメタクリル酸と、(メタ)アクリル酸エステル類の重合性モノマー、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどを一種以上共重合した樹脂をいう。この樹脂に、

アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのグリシジル基を有する重合性モノマーを付加させることにより、目標の光重合性樹脂が得られる。上記の付加反応は、通常、テトラエチルアンモニウムブロマイドなどの触媒を用いて、80～130℃で反応させて行うことができる。

【0030】上記(ii)、(iii)及び(iv)の樹脂の酸価は、(i)と同様に20～300の範囲内でなければならない。この理由は、(i)の樹脂の場合と同様である。また、(ii)、(iii)及び(iv)の樹脂の数平均分子量は、400～50000の範囲が好ましい。400未満ではレジストの機械強度が弱く、50000を越えると電着塗装性が劣り、塗膜の外観が劣る傾向にある。(ii)、(iii)及び(iv)の樹脂中の光反応性不飽和基の濃度は好ましくは、200～2000、より好ましくは、300～1500の範囲で用いられる。光反応性不飽和基の濃度が200未満では、光硬化後のレジストがもろく、また2000を越えると光感度が低下する。

【0031】これら(i)～(iv)等のカルボキシル基を有する酸価20～300の樹脂((a)成分の前駆体であって中和前の樹脂)は、塩基性化合物で中和され(a)成分とされる。

【0032】塩基性化合物としては特に制限はないが、例えば、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、モルホリン等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

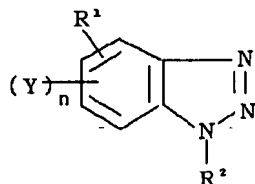
【0033】塩基性化合物の使用量は中和前の樹脂中のカルボキシル基1当量に対して0.3～1.0当量とすることが好ましく、0.4～1.0当量とすることがより好ましい。0.3当量未満では電着塗装浴の水分散安定性が低下する傾向があり、1.0当量を越えると電着塗装後の塗膜厚が薄くなり、外観が低下する傾向がある。また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの塩基性の無機化合物は、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物の加水分解を起こしやすいので使用しない方がよい。

【0034】(a)成分である樹脂の使用量は(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して50～85重量部の範囲であることが好ましく、60～75重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が50重量部未満では、レジストの機械的強度が弱く、また85重量部を越えると(b)成分である光重合性モノマーの割合が減って光に対する感度が低下する傾向がある。

【0035】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物は、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び/又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した2個以上の光重合性不飽和結

合を有する非水溶性モノマー（（b）成分）を必須成分として含有する。

【0036】（b）成分の非水溶性モノマーは、例えば、芳香族環もしくは複素環を有し、銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩（以下、キレート形成化合物と呼ぶこと



（式中、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基又は $-X-R^3$ （ただし、 $X$ はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 $R^3$ は水酸基、アルコキシ基、カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である）を示し、 $R^2$ は水素原子、水酸基、アルキル基、フェニル基又は $-Z-R^4$ （ただし、 $Z$ はアルキレン基、シクロアルキレン基又はアルキレンエーテル基であり、 $R^4$ は水酸基、アルコキシ基、

がある）と分子内に2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマーとを反応させることにより得ることができる。

【0037】キレート形成化合物としては、次の一般式（I）で表わされる化合物が好ましいが、これらに限定されない。

【化4】

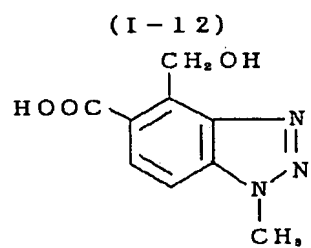
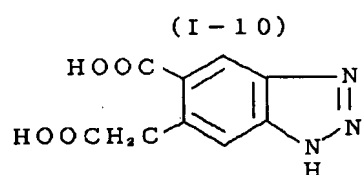
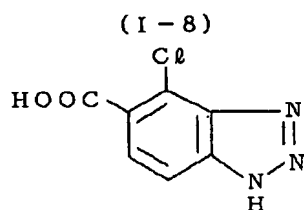
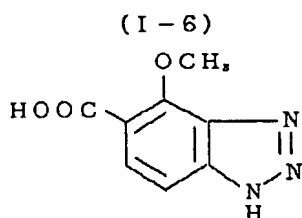
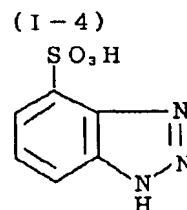
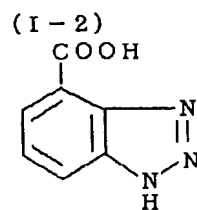
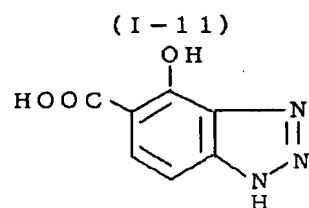
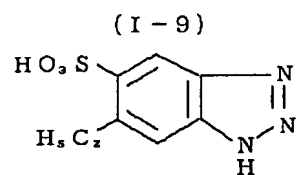
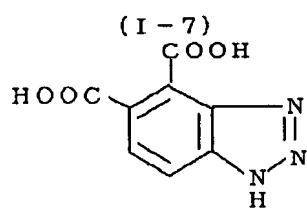
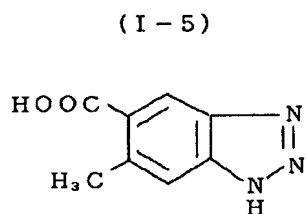
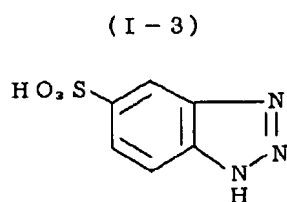
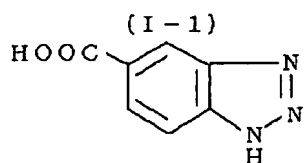
(I)

カルボキシル基もしくはその塩、スルホン酸基もしくはその塩又はジアルキルアミノ基である）を示し、 $Y$ はカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を示し、 $n$ は1～3の整数（ただし、 $R^1$ 又は $R^2$ 中にカルボキシル基もしくはその塩又はスルホン酸基もしくはその塩を有する場合には0でもよい）を示す）

【0038】一般式（I）で表わされる化合物の代表例を下記に示す。

【化5】



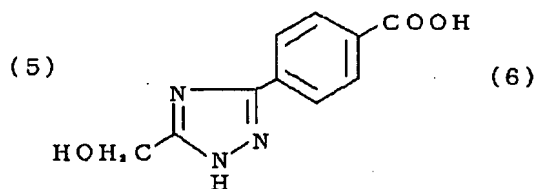
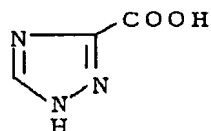
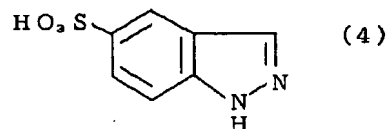
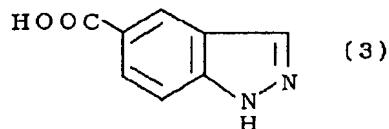
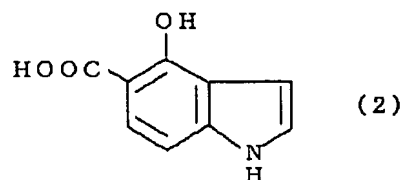
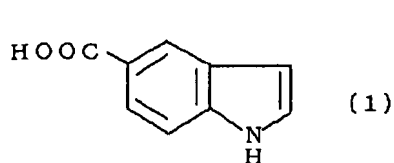


【0039】一般式(I)で表わされる化合物以外の芳香族環もしくは複素環を有し銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物としては、例えば、次のようなものが挙げられ

る。

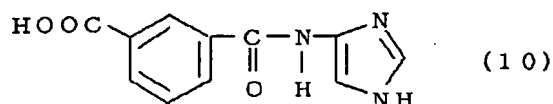
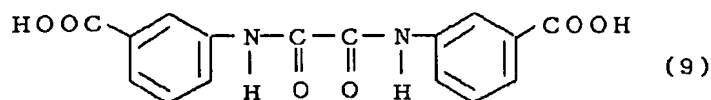
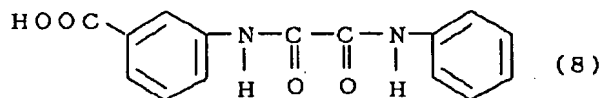
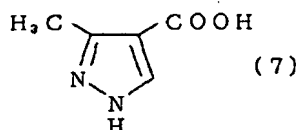
【0040】

【化6】

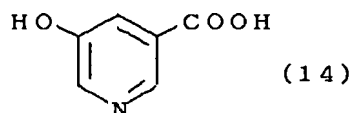
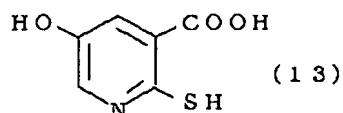
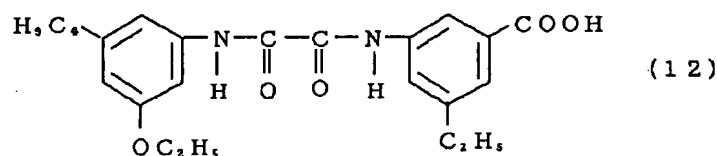
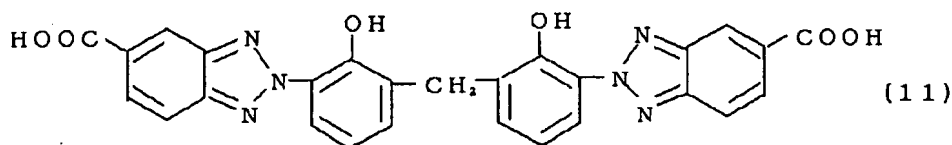


【0041】

【化7】



【化8】



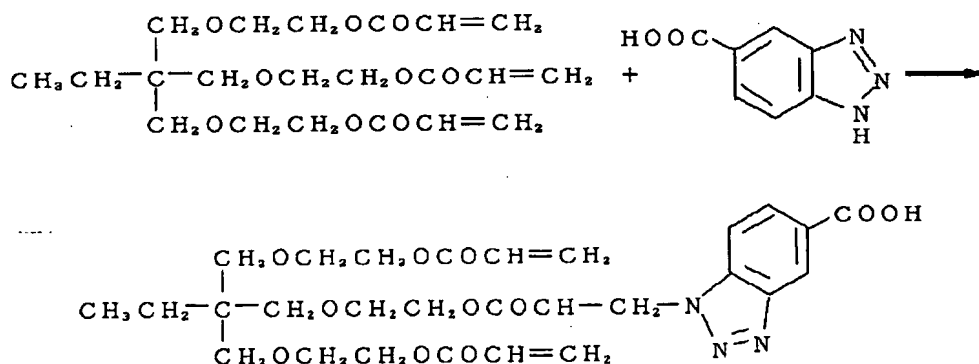
【0042】 上記に例示した化合物を塩とする場合に用いる塩基性化合物としては、特に制限はないが、通常、有機化合物が好ましく、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロピルアミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリエ

タノールアミン、ジメチルエタノールアミン、プロピルアミン、ピリジン、モルホリン、ジエタノールアミン等が挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0043】 光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマーとしては、例えば、エチレングリ

コールを一つ以上縮合したポリエチレングリコールを除く多価アルコールに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えばトリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸を付加して得られる化合物、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリアクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等、多価カルボン酸、例えば無水フタル酸等と水酸基及びエチレン性不飽和基を有する物質、例えば $\beta$ -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のエステル化合物が用いられ、更にはウレタン骨格をもったウレタンジアクリレート化合物等も用いることができ、いずれにしても、非水溶性で光照射により硬化するものであればよい。

【0044】これらの非水溶性モノマーとキレート形成



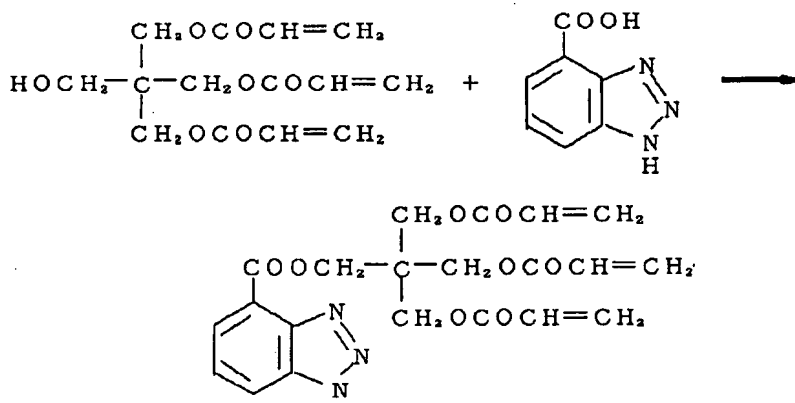
【0045】又、エステル化反応は、付加反応と同様に有機溶剤中に非水溶性モノマーとキレート形成化合物、及び重合禁止剤を溶解し、濃硫酸、塩酸、リン酸等を触媒として、還流下で生成する水を留去しながら反応を進めることにより行われる。エステル化反応を温和な条件で行うためにカルボキシル基をいったん五塩化リン、三塩化リン、塩化チオニル、塩化スルフィリル等を用いて酸塩化物とし、ついで前記した有機溶剤中でトリエチルアミン、ジメチルアミン、ピリジン等の脱塩酸剤存在下で、酸塩化物と水酸基とを反応させてエステル化を進め

化合物とを反応させる方法としては特に制限はないが、非水溶性モノマー中の不飽和二重結合とキレート形成化合物中のイミノ基との付加反応、非水溶性モノマー中の水酸基とキレート形成化合物中のカルボキシル基又はスルホン酸基とのエステル化反応等が好ましい。付加反応はジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等の有機溶剤中に非水溶性モノマーとキレート形成化合物、ハイドロキノン等の重合禁止剤を溶解し、トリエチルアミン、ジメチルアミン等のアミンを触媒として反応を進めることにより行われる。この付加反応に用いる有機溶剤の使用量は非水溶性モノマー100重量部に対して150～200重量部、キレート形成化合物量は0.1～30重量部、重合禁止剤量は0.01～0.3重量部、アミン触媒量は0.5～1.0重量部の範囲であることが好ましく、80℃～100℃、8～24時間の範囲で反応を進めることが好ましい。この付加反応の代表例を以下に示す。

【化9】

ることもできる。このエステル化反応に用いる有機溶剤の使用量は非水溶性モノマー100重量部に対して150～200重量部、キレート形成化合物量は0.1～30重量部、重合禁止剤量は0.01～0.3重量部、酸触媒量は0.5～1.0重量部の範囲であることが好ましく、反応は80℃～100℃、8～24時間の範囲で行うことが好ましい。このエステル化反応の代表例を以下に示す。

【化10】



【0046】前記キレート形成化合物は光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマー100重量部に対し0.1～30重量部、好ましくは0.5～20重量部導入される。反応した前記キレート形成化合物量が0.1重量部未満では現像残りの効果はなく、又30重量部を越えると樹脂の水分散安定性が低下する傾向がある。上記の方法で得られた(b)成分である芳香族環もしくは複素環を有する銅とキレート形成可能でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物を塩基性化合物とで形成される塩を導入した2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマーの使用量は、(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して15～50重量部の範囲であることが好ましく、25～40重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が15重量部未満では光に対する感度が低下し、また50重量部を越えるとレジストがもろくなる傾向がある。なお、前記した光重合性不飽和結合を分子内に2個以上有する非水溶性モノマーを、1種類以上を併用することができる。その場合の使用量は(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して、20重量部以下が好ましい。使用量が20重量部を越えると現像残りが増加する傾向がある。

【0047】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物は、非水溶性光開始剤(c)成分を必須成分として含有する。(c)成分である非水溶性光開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0048】(c)成分の使用量は(a)及び(b)成分の総量100重量部に対して0.1～15重量部の範囲であることが好ましく、0.2～10重量部の範囲であることがより好ましい。使用量が0.1重量部未満では光に対する感度が低下する傾向があり、15重量部を越えると露光の際に組成物の表面での光吸収が増大し、内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0049】(b)及び(c)成分は非水溶性でなければならない。水溶性では他の成分と均一に混合された状態で電着塗装することが困難となる。

【0050】以上述べた(a)、(b)及び(c)成分に必要に応じて親水性有機溶媒や水を加えて、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を得ることができる。親水性有機溶媒としては、前記の(a)成分の前駆体であって中和前の樹脂の(i)を合成する際に用いた親水性有機溶媒をそのまま用いることができる。親水性有機溶媒は単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。親水性有機溶媒の使用量は、(a)、(b)及び(c)成分の総量100重量部に対して300重量部以下の範囲とすることが好ましい。

【0051】本発明におけるネガ型感光性電着塗料樹脂組成物には染料、顔料等の着色剤を含有させてもよい。着色剤としては、例えば、フクシン、オーラミン塩基、クリスタルバイオレット、ピクトリアビュアブルー、マラカイトグリーン、メチルオレンジ、アシッドバイオレットRRH等が用いられる。

【0052】さらに、本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物には、熱重合禁止剤、可塑剤、接着促進剤、無機フィラー等を添加してもよい。

【0053】電着塗装浴は、通常、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物に水を加えて、水に溶解もしくは分散させて作製することができる。電着塗装浴の固形分は5～20重量%、またpHは25℃で6.0～9.0の範囲とすることが浴管理、電着性等の点からも好ましい。pHを上記の好ましい範囲に合わせるために後から前記の塩基性の有機化合物を加えて調節してもよい。

【0054】また、ネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴の水分散性や分散安定性を高めるために

非イオン性界面活性剤、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤等を適宜加えることもできる。

【0055】電着塗装時の塗布量を多くするために、トルエン、キシレン、2-エチルヘキシルアルコール等の疎水性溶媒も適宜加えることができる。

【0056】このようにして得られた電着塗装浴を用いて導電性の基体に電着塗装するには、導電性の基体を陽極として電着塗装浴中に浸漬し、通常、50～400Vの直流電圧又は50～400mA/dm<sup>2</sup>の直流電流を10秒～5分間印加して行われる。得られた塗膜の膜厚は5～50μmであることが好ましい。このときの電着塗装浴の温度を15～30℃に管理することが好ましい。

【0057】電着塗装後、電着塗装浴から被塗物を引き上げ、水洗、水切りした後、熱風等で乾燥させる。この際、乾燥温度が高いと塗膜が熱硬化し、露光後の現像工程で一部が現像残りとなるため、通常、120℃以下で乾燥することが望ましい。

【0058】このようにして得られた電着塗装膜の上に、該膜の保護や次の露光時の酸素による硬化阻害を防止するために、ポリビニルアルコール等の水溶性ポリマーの皮膜を約1～10μm程度の膜厚で形成してもよい。

【0059】ついで該塗装膜に活性光線を画像状に照射し、該塗装膜の露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去し光硬化したレジストパターンを得ることができる。活性光線の光源としては、波長300～450nmの光線を発するもの、例えば水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等が好ましく用いられる。

【0060】現像は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ水を吹きつけるか、アルカリ水に浸漬するなどして行うことができる。

【0061】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。

(b) 成分である芳香族環もしくは複素環を有し銅とキレート形成可能な化合物でかつカルボキシル基もしくはスルホン酸基を有する化合物及び／又は該化合物と塩基性化合物とで形成される塩を導入した、2個以上の光重合性不飽和結合を有する非水溶性モノマーの合成例を次に示す。

【0062】合成例1

攪拌機、還流冷却機、空気吹き込み管及び温度計を備えたフラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテル1000g、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート（サートマー製、商品名SR-454）600g、ハイドロキノン0.5g、トリエチルアミン7g及び前記キレート形成化合物（I-1）10gを加え、空気を吹き込みながら10時間70℃で攪拌し、保温した。合成に用いた有機溶剤をエバポレーターにより減圧留去し化合物558gを得た。

【0063】合成例2

合成例1と同様の装置を備えたフラスコにジオキサン900g、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート（新中村化学工業製、商品名NKエステルBPE-200）550g、ジメチルアミン60g、p-メトキシフェノール0.7g及び前記キレート形成化合物（I-11）31gを加え、空気を吹き込みながら8時間85℃で攪拌し、保温した。合成溶媒をエバポレーターにより減圧下で留去し化合物489gを得た。

【0064】合成例3

合成例1と同様の装置を備えたフラスコにトルエン800g、ハイドロキノン0.5g、エピクロルヒドリン変性エチレングリコールジアクリレート（長瀬産業製、商品名デナコールDA-811）525g、前記キレート形成化合物（I-1）10g及び硫酸10gを加え、空気を吹き込みながら24時間攪拌し、加温した。溶剤を還流させて生成した水を反応系外に留去した。留去した水が約1.1mlになった時点で反応をとめ、溶液を1重量%NaOH水溶液で3回、純水で2回洗浄し、合成で用いた硫酸を除去した。合成溶媒をエバポレーターにより減圧下で留去し化合物488gを得た。

【0065】合成例4

合成例1と同様の装置を備えたフラスコにトルエン950g、ハイドロキノン0.8g、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機製、商品名ビスコート300）480g、前記キレート形成化合物（I-11）57g及び硫酸15gを加え、空気を吹き込みながら12時間攪拌し、加温した。溶剤を還流させて生成した水を反応系外に留去し、その留去した水が6～3mlになった時点で反応をとめた。1重量%NaOHで3回、純水で2回洗浄した後、合成溶媒をエバポレーターにより減圧留去し化合物475gを得た。

【0066】実施例1

攪拌機、還流冷却機、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコにプロピレングリコールモノプロピルエーテル950gを加え攪拌し、窒素ガスを吹き込みながら100℃の温度に加温した。温度が100℃で一定になったところでメタクリル酸185g、メチルメタクリレート595g、エチルアクリレート214g及びアゾビスイソプロピロニトリル10gを混合した液を3時間かけてフラスコ内に滴下した。その後3.5時間、100℃で攪拌しながら保温した。3.5時間後にアゾビスジメチルバレロニトリル5gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル100gに溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後再び4時間90℃で攪拌しながら保温した。

【0067】このようにして得られた(a)成分の前駆体としての樹脂の重量平均分子量は35000、酸価は120であった。またポリマー溶液の固形分は45.3重量%であった。

【0068】次に、このポリマー溶液650gに、

(b) 成分として合成例1で得られた化合物200g、  
(c) 成分としてのベンゾフェノン30g及びN, N'-  
テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン1  
g及びプロピレングリコールモノメチルエーテル100  
gを加えて溶解し、この溶液に塩基性化合物としてトリ  
エチルアミン35gを加えてさらに溶解し、溶液中の  
(a) 成分の前駆体の樹脂を中和した。

【0069】について、この溶液を攪拌しながらイオン交  
換水4700gを徐々に滴下しながら加えて電着塗装浴  
を得た。この電着塗装浴の固形分は10重量%、pHは2  
5℃で7.5であった。

#### 【0070】実施例2

温度計、攪拌装置、冷却管及び滴下装置のついた加熱及  
び冷却可能な500mlの反応容器に、エポコート152  
(シェル社製、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、  
エポキシ当量175) 175g及びジオキサン40gを  
加え、100℃に昇温した。そこに、アクリル酸54  
g、p-キノン0.1g及び塩化ベンジルトリエチルア  
ンモニウム0.3gの混合液を1時間かけて均一に滴下  
した(酸当量/エポキシ当量比=0.75)。滴下後、  
100℃で約10時間攪拌を続け、反応系の酸価を1以  
下にした後、60℃に冷却した。次いで無水テトラヒ  
ドロフタル酸116g(酸当量/水酸基当量比=2.0)  
及びジオキサン170gを加えて、約2時間かけて再び  
100℃に昇温し、100℃でさらに約10時間攪拌を  
続け、反応系の酸価を61とし不揮発分69重量%の光  
重合性樹脂溶液(光重合性樹脂の数平均分子量は約70  
0)を得た。

【0071】この(a)成分としての光重合性樹脂溶液  
400gに、(b)成分として合成例2で得られた化合  
物50g、(c)成分としてベンゾフェノン27g及び  
N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフ  
ェノン1g及び溶剤としてジオキサン180gを加えて  
溶解した。

【0072】この溶液に塩基性化合物として、トリエ  
チルアミン24gを加えて溶解し、溶液中の(a)成分  
の光重合性樹脂を中和した。次いで、この溶液を攪拌し  
ながらイオン交換水2500gを徐々に滴下しながら加  
えて電着塗装浴を得た。電着塗装浴の不揮発分は10重  
量%、pHは約7.4であった。

#### 【0073】実施例3

還流冷却管と空気吹き込み装置をもった1000mlの反  
応容器に数平均分子量1000で1, 2結合65%の液  
状ブタジエン重合体322g、無水マレイン酸245  
g、キシレン10g及びAW-500(川口化学製)  
2.0gを加え、窒素気流下に190℃で5時間反応さ  
せた。反応後、未反応無水マレイン酸及びキシレンを留  
去し、酸価470のマレイン化ブタジエン重合体を得  
た。上記のマレイン化ブタジエン重合体200g、ジア  
セトンアルコール180g及びヒドロキノン0.3g

を還流冷却管と空気吹き込み装置をもった1000mlの  
反応容器に加え、70℃に加温して溶液とした。次にこ  
の溶液に空気を吹き込みながら、2-ヒドロキシエチル  
アクリレート104g及びトリエチルアミン16gを加  
え、70℃で8時間反応させて、酸価160、不揮発分  
61重量%の光重合性樹脂溶液(光重合性樹脂の数平均  
分子量は約1800)を得た。

【0074】この(a)成分としての光重合性樹脂溶液  
400gに、(b)成分として合成例3で得られた化合  
物45g、(c)成分としてベンゾフェノン24g及び  
N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフ  
ェノン1g及び溶剤としてプロピレングリコールモノ  
メチルエーテル120gを加えて溶解した。この溶液に塩  
基性化合物として、トリエチルアミン15gを加えて溶  
解し、溶液中の(a)成分の光重合性樹脂を中和した。  
次いでこの溶液を攪拌しながらイオン交換水2200g  
を徐々に滴下しながら加えて電着塗装浴を得た。電着塗  
装浴の不揮発分は10重量%、pHは約6.9であった。

#### 【0075】実施例4

温度計、攪拌装置、冷却管、滴下ロート及び窒素ガス導  
入管を備えたフラスコにプロピレングリコールモノメ  
チルエーテル250gを加え、窒素ガスを吹き込みながら  
攪拌して、110℃の温度に加温した。温度が110℃  
で一定になったところで、アクリル酸60g、メチルメ  
タクリレート150g、2-エチルヘキシルアクリレ  
ート60g及びアゾビスイソブチロニトリル6gを混合し  
た液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下し、その後3  
時間110℃で攪拌しながら保温した。3時間後にアゾ  
ビスバレントリル3g及びプロピレングリコールモノ  
メチルエーテル30gの混合液を15分かけてさらに滴  
下し、その後再び5時間110℃で攪拌しながら保温し  
た。次にこの溶液にグリシジルメタクリレート75g、  
ヒドロキノン0.4g及びテトラエチルアンモニウム  
ブロマイド1.8gを加えて、窒素の替わりに空気を吹  
き込みながら110℃で7時間反応させて、酸価48、  
固形分49重量%の樹脂溶液(樹脂の数平均分子量は約  
20000)を得た。この(a)成分としての樹脂溶液  
500gに、(b)成分として合成例4で得られた化合  
物30g、(c)成分としてベンゾフェノン22g、  
N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフ  
ェノン0.8g及びプロピレングリコールモノメチルエ  
ーテル30gを加えて溶解した。この溶液に塩基性化合  
物として、トリエチルアミン20gを加えて溶解し、溶  
液中の樹脂を中和した。次いでこの溶液を攪拌しながら  
イオン交換水2100gを徐々に加えて電着塗装浴を得  
た。電着塗装浴の固形分は約10重量%、pHは25℃で  
約7.3であった。

#### 【0076】比較例1

実施例1の中で合成例1で得られた化合物のかわりに合  
成前の非水溶性モノマーであるペンタエリスリトールテ

トラアクリレートを加えた以外は、同様な材料及び方法で電着塗装浴を得た。

【0077】比較例2

実施例2の中で合成例2で得られた化合物のかわりに合成前の非水溶性モノマーであるエチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレートを加えた以外は、同様な材料及び方法で電着塗装浴を得た。

【0078】比較例3

実施例3の中で合成例3で得られた化合物のかわりに合成前の非水溶性モノマーであるエピクロルヒドリン変性エチレングリコールジアクリレートを加えた以外は、同様な材料及び方法で電着塗装浴を得た。

【0079】比較例4

実施例4の中で合成例4で得られた化合物のかわりに合成前の非水溶性モノマーであるペンタエリスリトールアクリレートを加えた以外は、同様な材料及び方法で電着塗装浴を得た。

【0080】実施例1～4及び比較例1～4の各電着塗

装浴にガラスエポキシ銅張積層板（日立化成工業（株）製MCL-E-61）（200mm×75mm）を陽極とし、ステンレス板（SUS304）（形状200mm×75mm×1mm）を陰極として浸漬し、25℃の温度で直流電圧を3分間印加し、上記銅張積層板の表面に電着塗装膜（感光膜）を形成した。このときの印加電圧と電着塗装膜の膜厚を表1に示す。この後、水洗、水切り後80℃で15分乾燥した。

【0081】このものにネガマスクを介して3kW超高压水銀灯で60mJ/cm<sup>2</sup>の光量を画像状に露光した後、1重量%の炭酸ナトリウム水溶液で現像を行った。このとき、現像残りの有無を確認する目的で、現像後の基板を1重量%の塩化銅水溶液に1分間浸漬し、未露光部の基板のエッチングされた程度を目視で観察した。その結果を表1に示す。

【0082】

【表1】

表1 電着性と現像残り

	印加電圧 (V)	電着塗膜の膜厚 (μm)	未露光部の <sup>1)</sup> エッチング性
実施例1	180	15	○
実施例2	180	16	○
実施例3	190	15	○
実施例4	170	16	○
比較例1	200	13	×
比較例2	200	14	×
比較例3	200	13	×
比較例4	200	13	×

注1) 未露光部のエッチング  
○：良好（現像残りなし）  
×：不良（現像残り有り）  
××：極めて不良（現像残り多い）

【0083】表1から合成例1～4で得られた化合物である非水溶性モノマーを含んだ実施例1～4は比較例1～4の場合に比べていずれも低電圧で同等以上の膜厚が得られ、電着性が向上していることが分かる。また、未露光部のエッチング性は、比較例1～4の場合には完全にエッチングされず現像残りがあるのに対し、実施例1～4の場合は完全にエッチングされ現像残りはないことが分かった。もちろん、現像後に得られた実施例1～4のレジストパターンは解像度50μmの良好なレジスト形状を有していた。

【0084】

【発明の効果】本発明のネガ型感光性電着塗料樹脂組成物を含む電着塗装浴を用いたレジストパターンの製造法によって、従来に比べて電着性が向上し、また、露光、現像により現像残りの全くない高解像度のレジストパターンを得ることができる。本発明のレジストパターンの製造法によって得られるレジストをレリーフとして使用したり、銅張積層板を基体として用いてエッチングまたはメッキ用のフォトレジストの形成に適用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 上原 秀秋  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内  
(72)発明者 立木 繁雄  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社茨城研究所内  
(72)発明者 加藤 琢郎  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内  
(72)発明者 塚田 勝重  
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化  
成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 山崎 雄治  
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本  
塗料株式会社那須工場内  
(72)発明者 高橋 俊哉  
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本  
塗料株式会社那須工場内  
(72)発明者 塩谷 俊彦  
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本  
塗料株式会社那須工場内  
(72)発明者 長島 義久  
栃木県大田原市下石上1382番12号 大日本  
塗料株式会社那須工場内